

2003-093529/08 A97 D25 E11 F07 (A26) NIOF 2001.05.30  
 NOF CORP \*WO 200297024-A1  
 2001.05.30 2001-163411(+2001JP-163411) (2002.12.05) C11D  
 10/02, 1/66, 3/37, D06L 1/04, C11D 3/43  
**Method for dry cleaning using a detergent composition comprising non-ionic surfactant, cyclic polysiloxane and polyether-modified silicone (Jpn)**  
 C2003-023704 N(CN JP KR)  
 Addnl. Data: AZUMA T, SHIROUZU S  
 2002.05.29 2002WO-JP05203

#### NOVELTY

A dry cleaning detergent composition comprises:

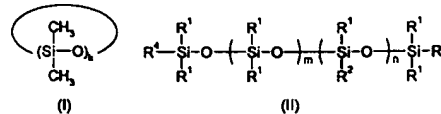
- (a) a non- ionic surfactant;
- (b) a cyclic polysiloxane (I); and
- (c) a polyether-modified silicone (II).

#### DETAILED DESCRIPTION

A dry cleaning detergent composition comprises:

- (a) a non- ionic surfactant;
- (b) a cyclic polysiloxane of formula (I); and
- (c) a polyether-modified silicone of formula (II), having an HLB value of 6 or less:

A(5-H1B, 6-AE, 10-E22A, 12-W12A) D(11-A1A, 11-A3A, 11-A3B) E(5-E1, 5-E2B, 5-E2C, 7-A2D, 10-D3C, 10-D3D, 10-E4K, 10-E4M3) F(3-J4)



k = 3-6 ;

R<sup>1</sup> = 1-5C alkyl or phenyl group ;

R<sup>2</sup> = -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-O- (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>q</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>r</sub>-R<sup>3</sup> ;

R<sup>3</sup> = H or 1-5C alkyl group ;

p = 1-5 ;

q, r = mean addition mole number (q= 0-50, r=0-30) ;

q+r = 1 or greater than 1 and smaller than 60 ;

m, n = average polymerization number ( m = 1-300, n= 0-50) ;

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> = 1-5C alkyl, phenyl group or R<sup>2</sup>

The amount of (a) and the total amount of (b) and (c) are 5-70 wt. %

(preferably 10-50 wt. %) and 30-95 wt. % (preferably 50-90 wt. %),

respectively, based on a total amount of (a), (b) and (c) of 100 wt. %.

The wt ratio of (b)/(c) is 1/1-20/1 ( preferred 1/5-10/1).

|WO 200297024-A+

#### USE

The detergent composition is for use for dry-cleaning.

#### ADVANTAGE

The detergent composition has excellent detergency, capability of preventing re-soiling and capability of dissolving in water. The occurrence of ring stains in a cloth when a pre-treatment agent is used, can impart good softness to a material to be cleaned.

#### TECHNOLOGY FOCUS

Chemical Engineering - Preferred Agent: (a) is at least one surfactant selected from polyoxyalkylenealkyl ether, polyoxyalkylenealkenyl ether, polyoxyalkylene fatty acid ester, polyoxyalkylenealkylphenol ether, sorbitanfattyacid ester, polyoxyalkylene sorbitan fatty acid ester, fatty acid alkanol amide and fatty acid alkanol amide alkylene oxide additive.

Preferred Composition: The composition further contain 0.1-15 wt. % of at least one surfactant selected from alkylimidazoline- type positive ionic surfactants and alkyltrimethylhydroxyethylammonium salt-type positive ionic surfactants. The composition may contain 0.1-15 wt. % of at least one surfactant selected from alkylphosphate ester type-

negative ionic surfactants and alkylbenzenesulfonicacid-type negative ionic surfactants.

Preferred Detergent: The dry-cleaning detergent contain silicone-solvent, the volume of which is 5-1000 times that of the composition.

The detergent can contain a solvent containing halogen atoms, a petroleum solvent or a silicone solvent, the volume of which is 5-1000 times that of the composition. Preferred Method: The method for dry-cleaning comprises subjecting to the object to be cleaned pre-treatment or after-treatment using a water-treating agent before or after cleaning using the detergent.

(27pp1721DwgNo.0/0)

|WO 200297024-A

**BEST AVAILABLE COPY**

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 12 月 5 日 (05.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/097024 A1

- (51) 国際特許分類: C11D 10/02, (72) 発明者: 東 孝哉 (AZUMA, Takaya); 〒123-0872 東京都足立区江北二丁目2番8号 Tokyo (JP). 白水 晋 (SHIROUZU, Susumu); 〒660-0077 兵庫県尼崎市大庄西町四丁目1番2号 Hyogo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/05203
- (22) 国際出願日: 2002 年 5 月 29 日 (29.05.2002) (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目2番2号 プリヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR.
- (30) 優先権データ: 特願2001-163411 2001 年 5 月 30 日 (30.05.2001) JP 添付公開書類: 国際調査報告書
- (71) 出願人: 日本油脂株式会社 (NOF CORPORATION) [JP/JP]; 〒150-6090 東京都渋谷区恵比寿四丁目2番3号 Tokyo (JP). 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: DETERGENT COMPOSITION FOR DRY CLEANING

WO 02/097024 A1

(54) 発明の名称: ドライクリーニング用洗浄剤組成物

(57) Abstract: A detergent composition for dry cleaning which comprises (a) a nonionic surfactant, (b) a cyclic polysiloxane and (c) a polyether-modified silicone having a HLB value of 6 or less, in amounts satisfying that, relative to the total amount of the components (a), (b) and (c), the component (a) accounts for 5 to 70 wt %, the sum of the weights of components (b) and (c) is 30 to 95 wt %, and the weight ratio of the components (b) to (c), (b)/(c), is 1/10 to 20/1; and a cleaning solution for dry cleaning using the detergent composition. The detergent composition is excellent in detergency, the capability of preventing re-soiling, and the capability of solubilizing water, is less susceptible to the occurrence of a ring strain in a cloth when a pretreatment agent is used, can impart good softness to a material to be cleaned, and exhibits good stability for a long time.

[続葉有]



---

(57) 要約:

a. 非イオン性界面活性剤、b. 環状ポリシロキサンおよび c. HLB 値が 6 以下であるポリエーテル変性シリコーンを含有し、該 a、b、c 各成分の合計重量に対し、a 成分が 5 ～ 70 重量%、b 成分と c 成分の合計重量が 30 ～ 95 重量%、b 成分と c 成分の重量比  $b/c$  が  $1/10 \sim 20/1$  であるドライクリーニング用洗剤組成物およびそれを用いたドライクリーニング用洗浄液であって、本発明により、優れた洗浄力、再汚染防止力および水可溶化力を有し、前処理剤を用いた場合においてもわじみが衣類に起こりにくく、被洗物に対し良好な柔軟性を付与し、かつ経時安定性の良好なドライクリーニング用洗剤組成物およびそれを用いたドライクリーニング用洗浄液を提供することができる。

## 明 細 書

### ドライクリーニング用洗剤組成物

#### 技術分野

本発明は優れた洗浄力、再汚染防止力および水可溶化力を有し、前処理剤を用いた場合においてもわじみが衣類に起こりにくく、被洗物に対し良好な柔軟性を付与し、かつ経時安定性の良好なドライクリーニング用洗剤組成物およびそれを用いたドライクリーニング用洗浄液に関する。

#### 背景技術

一般に衣類の洗浄には、水を媒体として中性洗剤で洗浄するウェットクリーニング、水を媒体としてアルカリ性洗剤で洗浄するランドリークリーニング、有機溶剤を媒体とするドライクリーニングがある。スーツ、セーターなどの毛織物の衣類は、水を媒体とする方法で洗浄すると衣類が収縮したり型崩れしやすい。また、ネクタイやスカーフなどの絹織物の衣類は、水を媒体とする方法で洗浄すると表面の光沢が消失しやすい。このため、毛や絹織物などの衣類は、収縮等の問題が起こりにくいドライクリーニングで洗浄する場合が多い。

ドライクリーニングで使用される有機溶剤には、石油系溶剤のほか、テトラクロルエチレン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタンや代替フロン溶剤である1, 3-ジクロロ-1, 2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1-ジクロロ-1-モノフルオロエタンなどのハロゲン系溶剤がある。これらの溶剤には地球環境や生態への影響

の観点から近年種々の問題が指摘されている。即ち、石油系溶剤は大気汚染の原因物質であり、衣類の乾燥が不十分な場合には溶剤の残留による皮膚障害等の問題がある。またテトラクロロエチレンは発ガン性が指摘されており使用量の削減が求められている。さらに 1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタンはオゾン層破壊物質として1996年以降、1, 3-ジクロロ-1, 2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロパンもオゾン層破壊が懸念され2020年には生産全廃が決定している。

一方、近年、生活水準の向上から衣類に対する高級志向が高まり衣類が多様化している。このため従来のドライクリーニングでは衣類の染色を溶出させたり、ボタンなどの装飾を損ねる場合がある。このため多様な衣類を損ねることなく、また地球環境や生態への影響の少ないドライクリーニング溶剤としてシリコーン系溶剤が注目されている。

しかしシリコーン系溶剤だけを洗浄に用いた場合、油脂汚れや水溶性汚れに対する洗浄力が十分でなく、衣類から洗い落した汚れなどが再度衣類に付着しやすい。またズボンやスカート、スーツの襟等に付着した汗のシミ等の水溶性汚れに対する洗浄力が劣り、ドライクリーニングの前に汗のシミ抜きを目的として水、アルコールに界面活性剤等を配合した前処理剤を用いても、十分な水可溶化力がないため、わじみなどの衣料事故を起こしやすい。さらに洗浄後の衣類の柔軟性も損なわれやすい。

このためシリコーン系溶剤に添加することで、優れた洗浄力、再汚染防止力、水可溶化力をもたらし、洗浄後の衣類の柔軟性が良好なドライクリーニング用洗浄剤組成物が要望されている。

特開平 5 - 5 9 3 9 5 号公報には、分子量 3 5 0 0 以下のポリエーテル変性シリコーン、非イオン性界面活性剤を配合した組成物が、特開平 9 - 1 3 0 9 5 号公報には、環状ポリシロキサン、HLB が 2 ~ 1 0 のポリオキシアルキレン型ノニオン界面活性剤を配合した組成物が、特開平 9 - 1 7 6 6 9 7 号公報には環状ポリシロキサン、界面活性剤および親水性溶剤を配合した組成物が開示されている。しかし、これらの組成物をシリコーン系溶剤に添加しドライクリーニングを行った場合、再汚染防止力および水可溶化力が充分でなく、衣類に対する柔軟性の低下やわじみが生じるという問題がある。

#### 発明の開示

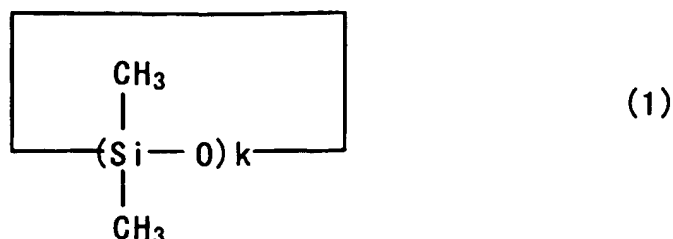
本発明は優れた洗浄力、再汚染防止力および水可溶化力を有し、前処理剤を用いた場合においてもわじみが衣類に起こりにくく、被洗物に対し良好な柔軟性を付与し、かつ経時安定性の良好なドライクリーニング用洗浄剤組成物およびそれを用いたドライクリーニング用洗浄液を提供することを目的とする。

すなわち本発明は、

(1) 下記の a、b および c の各成分を含有し、該 a、b、c 各成分の合計重量に対し、a 成分が 5 ~ 7 0 重量%、b 成分と c 成分の合計重量が 3 0 ~ 9 5 重量%、b 成分と c 成分の重量比  $b/c$  が  $1/10 \sim 20/1$  であるドライクリーニング用洗浄剤組成物、

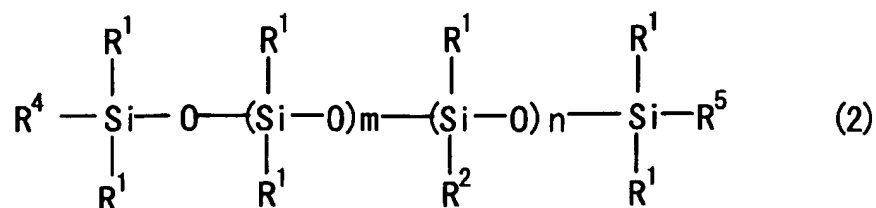
a. 非イオン性界面活性剤

b. 式 (1) で示される環状ポリシロキサン



(式中、k は 3 ～ 6 である。)

c. 式 (2) で示される HLB 値が 6 以下であるポリエーテル変性シリコン



[ 式中  $\text{R}^1$  は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基またはフェニル基、 $\text{R}^2$  は  $-(\text{CH}_2)_p-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_q(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_r-\text{R}^3$  ( $\text{R}^3$  は水素原子または炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、p は 1 ～ 5 の数、q および r は各々平均付加モル数を示し、q は 0 ～ 50、r は 0 ～ 30 の数を示す。ただし、 $1 \leq q + r < 60$ )、m および n は各々平均重合度を示し、m は 1 ～ 300、n は 0 ～ 50 の数を示し、 $\text{R}^4$  および  $\text{R}^5$  はそれぞれ炭素数 1 ～ 5 のアルキル基またはフェニル基または  $\text{R}^2$  を示し、 $\text{R}^4$  と  $\text{R}^5$  は同一でも異なってもよい。ただし  $n = 0$  のとき、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  の少なくとも一方は  $\text{R}^2$  である。]

(2) 上記 (1) に記載のドライクリーニング用洗浄剤組成物に対して、5 ～ 1000 倍容量のハロゲン系溶剤、石油系溶剤又はシリコン系溶剤を添加してなるドライクリーニング用洗浄液、及び

(3) 上記 (2) に記載のドライクリーニング用洗浄液を用いる洗浄方法、  
に関するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の a 成分である非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル、しょ糖エステル、ポリオキシアルキレンしょ糖エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキシド付加物、モノグリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン硬化ヒマシ油、アルキルグリコシドなどが挙げられる。

これらの中で、より高い水可溶化力を確保する面から、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド及び脂肪酸アルカノールアミドのアルキレンオキシド付加物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種が好ましく用いられ、特にソルビタン脂肪酸エステルが好ましい。またソルビタン脂肪酸エステルに用いられる脂肪酸としては、ステアリン酸、オレイン酸が好ましい。

本発明の組成物において a 成分の配合量は、a, b 及び c の各成分の合計重量に対し 5 ~ 70 重量%、好ましくは 10 ~ 50 重量%である。配合量が 5 重量%未満の場合、洗浄力、再汚染防止力および水可溶化力が低下する。また配合量が 70 重量%を越えると経時



安定性が低下する。

本発明の b 成分である前記式 (1) で示される環状ポリシロキサンにおいて、k はシロキサンの重合度を示し 3 ~ 6 である。このような化合物としてはヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン等を挙げることができる。

これらの中で取り扱いの面から k が 4 ~ 5 のオクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンが好ましい。

本発明の c 成分である前記式 (2) で示されるポリエーテル変性シリコーンにおいて、R<sup>1</sup> は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基またはフェニル基である。アルキル基は直鎖状または分岐状のいずれでも良く、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基等が挙げられる。炭素数が 6 以上の場合は入手が困難でありコスト的に不利になるおそれがある。R<sup>2</sup> は  $-(CH_2)_p-O-(C_2H_4O)_q-(C_3H_6O)_r-R^3$  である。ここで p は 1 ~ 5 の数であり、この値が 5 を超える場合は入手が困難でありコスト的に不利になるおそれがある。q はオキシエチレン基の、r はオキシプロピレン基の平均付加モル数を示し、それぞれ 0 ~ 50、0 ~ 30 の数である。また q と r の合計は 1 以上 60 未満である。q が 50 を、r が 30 を超える場合、また q と r の合計が 60 以上の場合は、いずれも粘度が高くなり取り扱いが困難となるおそれがある。R<sup>3</sup> は水素原子または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。アルキル基は直鎖状または分岐状のいずれでも良く、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基等

が挙げられる。炭素数が5を超えると、入手が困難でありコスト的に不利になるおそれがある。m、nは平均重合度を示し、mは1～300、nは0～50の数である。mが300を、nが50を超える場合、いずれも粘度が高くなり取り扱いが困難となるおそれがある。R<sup>1</sup>およびR<sup>5</sup>は炭素数1～5のアルキル基、フェニル基またはR<sup>2</sup>であり、これらは同一でも異なってもよいが、n=0のときは少なくとも一方がR<sup>2</sup>である。炭素数1～5のアルキル基としては前記R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>と同様のものが挙げられる。炭素数が5をこえる場合は入手が困難でありコスト的に不利になるおそれがある。

衣類に与える柔軟性の面から、R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>がメチル基、R<sup>2</sup>はpが3、q+rが1～10、R<sup>3</sup>が水素原子又はブチル基のもの、mが1～30、nが1～5、である化合物、R<sup>1</sup>がメチル基、R<sup>2</sup>はpが3、q+rが1～20、R<sup>3</sup>が水素原子のもの、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>がR<sup>2</sup>、mが1～80、nが0である化合物がより好ましい。また、c成分のHLB値は6以下であり、好ましくは4以下である。HLB値が6を超えると組成物の経時安定性が低下する。

ここでHLB値とは、曇数A（ポリエーテル変性シリコーン0.5gをエタノール5mlで溶解し、25℃に保ちながら2%フェノール水溶液で滴定するときに要する2%フェノール水溶液の量（ml））を用いて次式により求めた値をいう。

$$\text{HLB値} = 0.89 \times \text{曇数A} + 1.11$$

c成分であるポリエーテル変性シリコーンは、公知の方法、例えば特開昭56-22712号公報に記載されている方法に従って、オルガノヒドロジェンポリシロキサンとポリオキシアルキレンモノア릴エーテルとを白金触媒存在下で加熱して反応させることにより得られる。

本発明の組成物においてb成分とc成分の合計量 $b + c$ は、a、b及びcの各成分の合計重量に対し30～95重量%、好ましくは50～90重量%である。合計量が30重量%未満の場合は経時安定性が低下し、合計量が95重量%を超える場合は洗浄力、再汚染防止力、および水可溶化力が低下する。またb成分とc成分の重量比 $b / c$ は、 $1 / 10 \sim 20 / 1$ 、好ましくは $1 / 5 \sim 10 / 1$ である。b成分の含有量が少なく重量比が $1 / 10$ 未満の場合は衣類がベタ付いて柔軟性が低下する。またb成分の含有量が多く重量比が $20 / 1$ を超える場合は経時安定性が低下する。

本発明の洗浄剤組成物中、a、b、c各成分の合計量 $a + b + c$ は10重量%以上であることが好ましい。この量が10重量%より少ないと洗浄力、再汚染防止量及び水可溶化力が低下することがある。

本発明のドライクリーニング用洗浄剤組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲において、他の界面活性剤を含有することができる。例えば、モノアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルイミダゾリウム塩等の第4級アンモニウム塩、アルキルリン酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩等の陰イオン性界面活性剤、アルキルベタイン、アミドベタイン、イミダゾリニウムベタイン、スルホベタイン等の両性界面活性剤などを挙げることができる。

特に、柔軟性を向上させる目的で、アルキルイミダゾリン型陽イオン性界面活性剤及び／又はアルキルジメチルヒドロキシエチルアンモニウム塩型陽イオン性界面活性剤の使用が好ましい。これらの界面活性剤は、洗浄剤組成物中0.1～15重量%、さらに3～10重量%含有することが好ましい。また、水可溶化力を増強する目的

で、アルキルリン酸エステル型陰イオン性界面活性剤及び／又はアルキルベンゼンスルホン酸型陰イオン性界面活性剤の使用が好ましい。これらの界面活性剤は、洗浄剤組成物中0.1～15重量%、さらに3～10重量%含有することが好ましい。

さらに本発明のドライクリーニング用洗浄剤組成物には、一般的にドライクリーニング用洗浄剤成分に添加されるメチルアルコール、エチルアルコール、3-メチル-3-メトキシブタノール等の低級アルコール、グリセリン、ジエチレングリコールやジプロピレングリコール等の多価アルコール、トリクロサン等の抗菌剤、キレート剤、ベンゾトリアゾール等の金属腐食防止剤、蛍光増白剤なども含有することができる。

本発明のドライクリーニング用洗浄剤組成物は5～1000倍容量のハロゲン系溶剤、石油系溶剤、シリコン系溶剤などの有機溶剤を添加し希釈することで、ドライクリーニング用洗浄液として使用することができる。本発明においては、特に、シリコン系溶剤を用いることが地球環境や生態への影響が少ない点で好ましい。

洗浄剤組成物の希釈に用いるシリコン系溶剤としては、ポリジメチルシロキサンとして、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン等、メチルフェニルポリシロキサンとして、オクタメチルジフェニルシロキサン等、環状ポリシロキサンとして、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等が挙げられるが、衣類へ光沢を付与する点から、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンが好ましく用いられる。

また、ハロゲン系溶剤としては、テトラクロルエチレン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、1, 1, 1

ートリクロロエタンや代替フロン溶剤である1, 3-ジクロロ-1, 2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1-ジクロロ-1-モノフルオロエタンなどが挙げられ、石油系溶剤としては、例えば、パラフィン、イソパラフィン、ナフテン、キシレン、ジエチルベンゼンなどが挙げられる。

本発明のドライクリーニング用洗浄剤組成物に対して添加するシリコーン系溶剤等の有機溶剤は、組成物に対して5～1000倍容量であり、好ましくは50～300倍容量である。5倍容量未満では、柔軟性が改善されにくいおそれがあり、またコスト的に不利である。1000倍容量を越える場合は、良好な洗浄力、再汚染防止力および水可溶化力が得られないおそれがある。

また、洗浄液中のa成分の濃度は0.05～0.3重量%であることが好ましい。0.05重量%より少ない場合は、洗浄力、再汚染防止量及び水可溶化力が低下することがある。

本発明は、前記ドライクリーニング用洗浄液を用いて被洗物を洗浄する方法も包含する。このような方法としては、例えば、汚染布などの被洗物を本発明の洗浄液に浸漬し、例えば0～40℃の温度下で洗浄する方法が挙げられる。

また、本発明においては、水溶性の汚れ等を取り除くため、ドライクリーニングによる洗浄の前、又は後に水系処理を行うことが好ましい。例えば、ドライクリーニングによる洗浄の前に行う水系洗浄処理としては、エタノール、水にポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等の界面活性剤を1～50重量%含有する水系洗浄剤などの処理剤を、被洗物のしみの部分を中心に噴霧、浸透させ汚れを膨潤させ洗浄する方法などが挙げられる。

また、ドライクリーニングによる洗浄の後に行う水系洗浄処理としては、ドライクリーニングの後、被洗物を乾燥させた後、前記の処理剤を被洗物に対して1～2重量%添加し、5～15分間のウェットクリーニングを行う方法などが挙げられる。

本発明のドライクリーニング用洗浄剤組成物、及びこれを用いたドライクリーニング用洗浄液は、優れた洗浄力、再汚染防止力および水可溶化力を有し、前処理剤を用いた場合においてもわじみが衣類に起こりにくく、被洗物に対し良好な柔軟性を付与し、かつ経時安定性も良好である。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

#### 実施例 1～14

表1に示す成分および配合量で14種類のドライクリーニング用洗浄剤組成物を調製し、その特性を評価した。表中の配合量は重量%を示す。

##### 〈a成分〉

以下に示す9種類の非イオン性界面活性剤を用いた。

〈a-1成分〉ソルビタンモノオレート

〈a-2成分〉ソルビタントリオレート

〈a-3成分〉ポリオキシエチレン(3モル)ポリオキシプロピレン(6モル)トリデシルエーテル

〈a-4成分〉ポリオキシエチレン(4モル)オレイルエステル

〈a-5成分〉ポリオキシエチレン(4モル)ソルビタンオレイン酸エステル

〈a-6成分〉ラウリン酸ジエタノールアミド

〈a-7成分〉ラウリン酸ジエタノールアミドのエチレンオキシド2モル付加物

〈a-8成分〉ポリオキシエチレン（6モル）ノニルフェニルエーテル

〈a-9成分〉ポリオキシエチレン（6モル）オクタデセニルエーテル

〈b成分〉

以下に示す2種類の環状ポリシロキサンを用いた。

〈b-1成分〉オクタメチルシクロテトラシロキサン（ $k=4$ ）

〈b-2成分〉デカメチルシクロペンタシロキサン（ $k=5$ ）

〈c成分〉

以下に示す3種類のポリエーテル変性シリコーンを用いた。

〈c-1成分〉式（2）において $R^1$ 、 $R^4$ および $R^5$ がメチル基、 $R^2$ は $p$ が3、 $q$ が4、 $r$ が0、 $R^3$ が水素原子のもの、 $m$ が28、 $n$ が3である化合物（HLB値=3.5）

〈c-2成分〉式（2）において $R^1$ 、 $R^4$ および $R^5$ がメチル基、 $R^2$ は $p$ が3、 $q$ が0、 $r$ が8、 $R^3$ がブチル基のもの、 $m$ が7、 $n$ が4である化合物（HLB値=1.2）

〈c-3成分〉式（2）において $R^1$ がメチル基、 $R^2$ は $p$ が3、 $q$ が4、 $r$ が0、 $R^3$ が水素原子のもの、 $R^4$ および $R^5$ が $R^2$ 、 $m$ が40、 $n$ が0である化合物（HLB値=2.1）

〈その他成分〉

〈その他-1〉ジメチルオクタデシルヒドロキシアンモニウムパラトルエンスルホン酸塩

〈その他-2〉ジメチルオクタデシルヒドロキシアンモニウム硝

## 酸塩

〈その他－３〉ウンデシルリン酸カリウム塩

〈その他－４〉ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム塩

〈その他－５〉２－オレイル－ヒドロキシエチルイミダゾリンア  
ンモニウム硫酸塩

表 1

配合 (重量%)		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
a 成分	a－1		30		27		35		
	a－2			25				23	
	a－3	15				45			36
b 成分	b－1		55		40		30	46	
	b－2	60		66		45			41
c 成分	c－1			9			35		14
	c－2	25				10			
	c－3		15		33			23	
その他成分	その他－1							8	
	その他－2								9
	その他－3								
	その他－4								
b成分＋c成分		85	70	75	73	55	65	69	55
b成分／c成分		2.4/1	3.7/1	7.3/1	1.2/1	4.5/1	1/1.2	2.0/1	2.9/1
評価 結果	洗浄率(%)	33	34	32	35	34	33	34	33
	再汚染率(%)	2	2	3	2	2	3	4	3
	水可溶化力	0.7	0.9	1	0.9	0.7	1	0.9	0.7
	わじみ防止性	○	○	○	○	○	○	○	○
	柔軟性(点)	53	52	53	53	52	53	56	57
	経時安定性	○	○	○	○	○	○	○	○



表 1 ( 続き )

配合 (重量%)		実施例					
		9	10	11	12	13	14
a 成分	a-1	19				25	
	a-2		27				
	a-3						
	a-4			13			
	a-5			14			
	a-6				20		
	a-7				25		
	a-8						9
	a-9						10
b 成分	b-1		45	40		30	
	b-2	47			45		47
c 成分	c-1					35	
	c-2	28			10		28
	c-3		18	33			
その他成分	その他-1						
	その他-2						
	その他-3	6	7				6
	その他-4		3				
	その他-5					10	
b成分+c成分		75	63	73	55	65	75
b成分/c成分		1.7/1	2.5/1	1.2/1	4.5/1	1/1.2	1.7/1
評価 結果	洗浄率(%)	35	34	35	34	33	35
	再汚染率(%)	2	2	2	2	3	2
	水可溶化力	1.2	1.4	0.9	0.7	1.0	1.1
	わじみ防止性	○	○	○	○	○	○
	柔軟性(点)	54	53	53	52	58	54
	経時安定性	○	○	○	○	○	○

## 比較例 1 ~ 8

表 2 に示す成分、配合量で実施例と同様にして 8 種類のドライクリーニング用洗浄剤組成物を調製し、その特性を評価した。表中の配合量は重量%を示す。

## 〈c 成分〉

以下に示す 2 種類のポリエーテル変性シリコーンを用いた。

〈c-4 成分〉式 (2) において  $R^1$ 、 $R^4$  および  $R^5$  がメチル基、 $R^2$  は  $p$  が 3、 $q$  が 12、 $r$  が 0、 $R^3$  が水素原子のもの、 $m$  が 25、 $n$  が 4 である化合物 (HLB 値 = 9.8)

〈c-5 成分〉式 (2) において  $R^1$ 、 $R^4$  がメチル基、 $R^2$  は  $p$  が 3、 $q$  が 34、 $r$  が 0、 $R^3$  が水素原子のもの、

$R^1$ が $R^2$ 、 $m$ が9、 $n$ が0である化合物（HLB値  
= 12.7）

表 2

配合 (重量%)		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
a 成分	a-1		80		27		35		
	a-2			23					
	a-3					42		15	15
b 成分	b-1		10		70		65		
	b-2	60		5				60	60
c 成分	c-1			65					
	c-2	40				51			
	c-3		10		3				
	c-4							25	
	c-5								25
その他成分	その他-1			7					
	その他-2					7			
b成分+c成分		100	20	70	73	51	65	85	85
b成分/c成分		1.5/1	1.0/1	1/13	23.3/1	0	—	2.4/1	2.4/1
評価結果	洗浄率(%)	27	35	33	32	33	33	33	32
	再汚染率(%)	9	2	3	4	3	3	3	3
	水可溶化力	0.4	1	1	0.9	0.7	1	0.7	0.7
	わじみ防止性	×	○	○	○	○	○	○	○
	柔軟性(点)	55	53	46	52	47	52	53	52
	経時安定性	○	×	○	×	○	×	×	×

表1及び表2中の特性の評価は下記の方法で行なった。

(1) 洗浄力および再汚染防止力の評価

洗浄剤組成物に対して100倍容量のデカメチルシクロペンタシロキサン（GE東芝シリコン株式会社製 TSF-405）を添加した洗浄剤溶液500mlをTerg-O-meterのカップに入れ、その中に日本油化学協会法汚染布（ウール 10cm×10cm）および白布（ウール 10cm×10cm）各2枚を入れ、30℃、70rpmにて20分間洗浄した。洗浄率および再汚染率は、乾燥後の布の光に対する表面反射率をスガ試験機製カラーコンピュータSM-4型にて測定し、以下の計算式にて求めた。

$$\text{洗浄率 (\%)} = \{ (Y_4 - Y_3) / (Y_0 - Y_3) \} \times 100$$

$$\text{再汚染率 (\%)} = \{ (Y_0 - Y_1) / Y_0 \} \times 100$$

ただし、式中 $Y_0$ は洗浄前の原白布の反射率であり、 $Y_1$ は洗浄後の原白布の反射率であり、 $Y_3$ は洗浄前の汚染布の反射率であり、 $Y_4$ は洗浄後の汚染布の反射率である。

洗浄率の値が30%以上のものを洗浄力が良好な洗浄剤と評価した。また、再汚染率の値が5%未満のものを再汚染防止力が良好な洗浄剤と評価した。

#### (2) 水可溶化力の評価

試験管にデカメチルシクロペンタシロキサン（GE東芝シリコーン株式会社製TSF-405）40mlと洗浄剤組成物5mlを入れて攪拌した後、イオン交換水を0.5ml添加し、激しく攪拌して外観の確認を行った。水が分離していなければ、同様にイオン交換水を添加、攪拌を繰り返し、水が分離した時点を終点とした。洗浄剤組成物（5ml）に対する可溶化水の量（終点までに添加したイオン交換水の量）の体積比を求め水可溶化力とした。水可溶化力が0.6以上のものを水可溶化力が良好な洗浄剤と評価した。

#### (3) わじみ防止性の評価

10cm×10cmのポリエステル白布（約1.4g）に対し、前処理剤（ポリオキシエチレンオレイルエステル10重量%、エタノール10重量%、水80重量%）1.0gを滴下浸透させた直後、前記（1）記載の方法にて洗浄を行った。洗浄した布を室温下で自然乾燥した後、ポリエステル白布にわじみが見られない場合を○、わじみが見られる場合を×として、わじみ防止性の評価を行なった。

#### (4) 柔軟性の評価

20 cm × 20 cm のウール白布を前記 (1) 記載の方法にて洗浄を行った。洗浄した布を室温下で自然乾燥後、25℃、65% RH の恒温恒湿室に24時間放置した。その後、20名の女性をパネルーとし、洗浄・乾燥後のウール白布を3枚重ねたものを1サンプルとし、柔軟性について官能評価を行った。柔らかくサラットしていると感じた場合を3点、やや柔らかいと感じた場合を2点、ゴワゴワしている又はベトベトしていると感じた場合を1点とし、20名の合計値を求めた。合計値が50点以上のものを柔軟性が良好な洗浄剤と評価した。

#### (5) 経時安定性の評価

洗浄剤組成物 80 ml を 100 ml のガラス製バイアルに摂取し、-5℃、25℃および45℃の恒温槽にて1ヶ月間保存し、その外観を観察して、以下の基準で目視判定した。

○：いずれの温度でも組成物が、保存前と外観の変化がない。

×：いずれかの温度でゲル化、分離、沈殿物が析出するなど、外観に変化が認められる。

実施例 1 ～ 14 の本発明の洗浄剤組成物の洗浄率は32～35%であり十分な洗浄力を有するとされる30%を超えている。また再汚染率の値は2～4%であり十分な再汚染防止力を有するとされる5%未満である。水可溶化力は0.6以上の良好な抱水能である。またわじみは認められず、柔軟性は合計値が52～58点であり良好である。外観には変化が認められず、経時安定性も良好である。

これに対し a 成分を含まない比較例 1 の組成物は、洗浄力、再汚染防止力および水可溶化力がいずれも低くわじみが認められる。a 成分の重量が多い比較例 2 の組成物、b 成分と c 成分の重量比が大きい比較例 4 の組成物、c 成分を含まない比較例 6 の組成物、およ

び c 成分の H L B 値が 6 を超えている比較例 7 および比較例 8 の組成物は経時安定性が悪い。b 成分と c 成分の重量比が小さい比較例 3 の組成物、b 成分を含まない比較例 5 の組成物は陽イオン性界面活性剤を添加しても柔軟性が悪い。

#### 産業上の利用分野

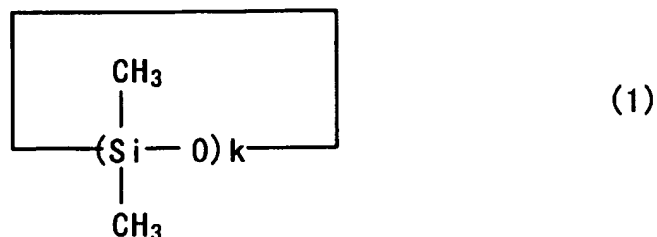
本発明は優れた洗浄力、再汚染防止力および水可溶化力を有し、前処理剤を用いた場合においてもわじみが衣類に起こりにくく、被洗物に対し良好な柔軟性を付与し、かつ経時安定性の良好なドライクリーニング用洗浄剤組成物およびそれを用いたドライクリーニング用洗浄液に利用できる。

## 請求の範囲

1. 下記のa、bおよびcの各成分を含有し、該a、b、c各成分の合計重量に対し、a成分が5～70重量%、b成分とc成分の合計重量が30～95重量%、b成分とc成分の重量比b/cが1/10～20/1であるドライクリーニング用洗浄剤組成物。

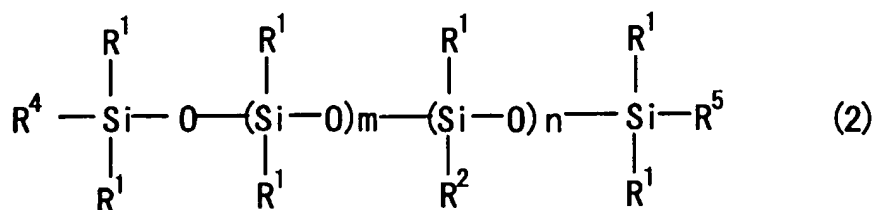
a. 非イオン性界面活性剤

b. 式(1)で示される環状ポリシロキサン



(式中、kは3～6である。)

c. 式(2)で示されるHLB値が6以下であるポリエーテル変性シリコーン



〔式中R<sup>1</sup>は炭素数1～5のアルキル基またはフェニル基、R<sup>2</sup>は—(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>—O—(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>q</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>r</sub>—R<sup>3</sup>(R<sup>3</sup>は水素原子または炭素数1～5のアルキル基、pは1～5の数を、qおよびrは各々平均付加モル数を示し、qは0～50、rは0～30の数を示す。ただし、1 ≤ q + r < 60)、mおよびnは各々平均重合度を示し、mは1～300、nは0～50の数を示し、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ炭素数1～5のアルキル基またはフェニル基または

$R^2$ を示し、 $R^4$ と $R^5$ は同一でも異なってもよい。ただし $n = 0$  のとき、 $R^4$ 、 $R^5$ の少なくとも一方は $R^2$ である。]

2. a. 非イオン性界面活性剤が、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド及び脂肪酸アルカノールアミドのアルキレンオキシド付加物からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項記載の洗浄剤組成物。

3. a、b、c各成分の合計重量に対し、a成分が10～50重量%、b成分とc成分の合計重量が50～90重量%、b成分とc成分の重量比 $b/c$ が $1/5 \sim 10/1$ である請求の範囲第1項記載の洗浄剤組成物。

4. アルキルイミダゾリン型陽イオン性界面活性剤及びアルキルジメチルヒドロキシエチルアンモニウム塩型陽イオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種を0.1～15重量%含有する請求の範囲第1項記載の洗浄剤組成物。

5. アルキルリン酸エステル型陰イオン性界面活性剤及びアルキルベンゼンスルホン酸型陰イオン性界面活性剤から選ばれる少なくとも1種を0.1～15重量%含有する請求の範囲第1項記載の洗浄剤組成物。

6. 請求の範囲第 1 ～ 5 項のいずれかに記載のドライクリーニング用洗浄剤組成物に対して、5 ～ 1 0 0 0 倍容量のハロゲン系溶剤、石油系溶剤又はシリコン系溶剤を添加してなるドライクリーニング用洗浄液。

7. 請求の範囲第 1 ～ 5 項のいずれかに記載のドライクリーニング用洗浄剤組成物に対して、5 ～ 1 0 0 0 倍容量のシリコン系溶剤を添加してなるドライクリーニング用洗浄液。

8. 請求の範囲第 6 項に記載のドライクリーニング用洗浄液を用いる洗浄方法。

9. 請求の範囲第 6 項に記載のドライクリーニング用洗浄液を用いて洗浄するに際し、ドライクリーニングによる洗浄の前あるいは後に、水系処理剤を用いて前処理又は後処理を行う請求の範囲第 8 項に記載の洗浄方法。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05203

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C11D10/02, 1/66, 3/37, 3/43, D06L1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C11D10/02, 1/66, 3/37, 3/43, D06L1/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

PATENT FILE (PATOLIS), JICST FILE (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1041189 A1 (General Electric Co.), 04 October, 2000 (04.10.00), Claims; examples & JP 2000-319694 A	1-9
Y	EP 1043443 A1 (General Electric Co.), 11 October, 2000 (11.10.00), Claims; examples & JP 2000-313900 A	1-9
Y	JP 2001-49294 A (Lion Corp.), 20 February, 2001 (20.02.01), Par. Nos. [0009] to [0011] (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
09 August, 2002 (09.08.02)

Date of mailing of the international search report  
20 August, 2002 (20.08.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05203

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-92784 A (Kao Corp.), 06 April, 1999 (06.04.99), Claims; Par. Nos. [0014] to [0017] (Family: none)	1-9
Y	EP 182583 A2 (Dow Corning Corp.), 28 May, 1986 (28.05.86), Claims & US 4685930 A                      & JP 61-119765 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>7</sup> C11D10/02, 1/66, 3/37, 3/43, D06L1/04		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>7</sup> C11D10/02, 1/66, 3/37, 3/43, D06L1/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) 特許ファイル (PATOLIS), JICSTファイル (JOIS)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 1041189 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2000. 10. 04, 特許請求の範囲, 実施例&JP 2000-319694 A	1-9
Y	EP 1043443 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 2000. 10. 11, 特許請求の範囲, 実施例&JP 2000-313900 A	1-9
Y	JP 2001-49294 A (ライオン株式会社) 2001. 02. 20, 【0009】～【0011】段落(ファミリーなし)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09. 08. 02	国際調査報告の発送日 20.08.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 近藤 政 克	4 V 9734
電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-92784 A (花王株式会社) 1999. 04. 06, 特許請求の範囲, 【0014】 ~ 【0017】 段落 (ファミリーなし)	1 - 9
Y	EP 182583 A2 (DOW CORNING CORPORATION) 1986. 05. 28, 特許請求の範囲&US 4685930 A&JP 61-119765 A	1 - 9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**